

2011 Chinese Materials Conference

Thermoelectric properties of P-type $(\text{Bi}_{0.26}\text{Sb}_{0.74})_2\text{Te}_3+3\%\text{Te}$ ingots prepared by vacuum melting

Zhijun Xu, Junyou Yang^{*}, Ye Xiao, Gen Li, Jian Sheng Zhang, Jiangying Peng

State Key Laboratory of Material Processing and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, 1037 Luoyu Road, Wuhan 430074, PR China

Abstract

P-type $(\text{Bi}_{0.26}\text{Sb}_{0.74})_2\text{Te}_3+3\%\text{Te}$ ingots were prepared by cooling at various cooling rates after vacuum melting. In this paper, the chemical composition, structure and thermoelectric properties of the crystals were evaluated by XRD, SEM, EDAX and thermoelectric measurements including Seebeck coefficient, electrical conductivity and thermal conductivity. With increase of cooling rates, Te-rich phase presents in the crystals, the electrical conductivity increases and the Seebeck coefficient decreases. While thermal conductivities of all ingots are all lower than 1.3W/mK. The maximum ZT (T=298K) was 1.12, which was obtained in the p-type $(\text{Bi}_{0.26}\text{Sb}_{0.74})_2\text{Te}_3+3\%\text{Te}$ ingot prepared at a cooling rate of 4K/min.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Keywords: Thermoelectric materials; Bismuth telluride; Vacuum melting; Thermoelectric properties

熔炼法制备 P 型 $(\text{Bi}_{0.26}\text{Sb}_{0.74})_2\text{Te}_3+3\%\text{Te}$ 块体合金及其热电性能研究

徐志军, 杨君友, 肖也, 李根, 张建生, 彭江英

华中科技大学材料成形与模具技术国家重点实验室, 武汉 430074

^{*} Corresponding author: Junyou Yang. Tel.: +86-27-87558310; fax: +86-27-87558310.
E-mail address: jyyang@mail.hust.edu.cn.

摘要

本文采用真空熔炼法制备了 P 型 $(\text{Bi}_{0.26}\text{Sb}_{0.74})_2\text{Te}_3+3\%\text{Te}$ 块体合金, 研究了冷却速率对熔炼合金成分、组织结构及热电性能的影响。利用 XRD、SEM、EDAX 等多种分析测试手段研究了不同冷却速度下合金的成分、结构、微观组织, 结果表明: 随着冷却速率增大到一定程度, 有富 Te 相析出。热电性能测试表明, 冷却速率的变化对材料的热电性能有极大影响。随着冷却速度增大, 合金的塞贝克系数降低、而电导率随之增大, 室温下(298 K), 当冷却速率为 4 K/min 时获得的 $(\text{Bi}_{0.26}\text{Sb}_{0.74})_2\text{Te}_3+3\%\text{Te}$ 块体合金具有最佳综合热电性能, 其热电优值 ZT 为 1.12。

关键词: 热电材料; 碲化铋; 真空熔炼; 热电性能

1. 前言

热电材料是一类利用热电效应, 通过材料内部载流子运动将热能和电能相互转换的功能材料。热电材料用于温差发电和制冷具有可靠性高、体积小、无机械运动部件、无噪声等独特优点, 因此在航天、医疗、集成电路等很多特殊领域上有广泛的应用^[1-2]。热电转换效率低下是当前热电材料面临的主要问题, 材料的热电转换效率取决于无量纲热电优值 ZT, $ZT = \alpha^2 \sigma T / \kappa$ (α 为塞贝克系数, σ 为电导率, κ 为热导率, T 为绝对温度), ZT 值越大, 热电转换效率越高。 Bi_2Te_3 基热电材料是当前公认的室温附近性能最好的热电材料^[3-4]。 Bi_2Te_3 基化合物是窄带隙材料, 具有斜方六面体层状结构, 每个 Bi_2Te_3 晶胞由 5 层沿着 c 轴方向交替排布的 Bi 原子和 Te 原子堆垛而成, 排列规律为 $-\text{Te}(1)-\text{Bi}-\text{Te}(2)-\text{Bi}-\text{Te}(1)-$ 。其中 $-\text{Te}(1)-\text{Bi}-$ 、 $-\text{Te}(2)-\text{Bi}-$ 以较强的共价键结合, $\text{Te}(1)-\text{Te}(1)$ 之间以范德华力结合^[5-6]。当前应用的热电性能较好的 Bi_2Te_3 基热电材料大多是利用区域熔炼法、布里奇曼法等方法制备的单晶材料。单晶 Bi_2Te_3 基材料热电性能具有很强的各向异性 ($\sigma_{11}/\sigma_{33} \approx 4$, $\kappa_{11}/\kappa_{33} \approx 2$), 沿着晶体生长方向有非常优异的热电性能, 但是由于 $\text{Te}(1)-\text{Te}(1)$ 层之间以范德华力结合, 因此单晶易解离, 机械加工性能差, 加工损耗大^[7-8]。为了同时获得良好的热电性能和机械性能, 一些粉末冶金的方法被利用来制备各向同性的多晶热电材料, 如机械合金化、热压、热挤压、等离子活化烧结等方法^[9-11]。就总体而言, 粉末冶金方法制备样品量少, 尚无法适应大规模工业化生产要求。熔炼法是工业冶金中历史最悠久、工艺最成熟、最适于大规模生产的成型方法, 然而当前熔炼法制备碲化铋系热电材料的研究为数尚少。为此本研究尝试通过真空熔炼法制备 P 型 $(\text{Bi}_{0.26}\text{Sb}_{0.74})_2\text{Te}_3+3\%\text{Te}$ 块体合金, 利用 SEM、XRD、EDAX 等多种分析测试手段分析制备的块体合金, 探索熔炼工艺对制备该合金热电性能的影响。

2. 实验

采用纯度为 99.99% 的 Te、Bi、Sb 粉体为原料, 按照 $(\text{Bi}_{0.26}\text{Sb}_{0.74})_2\text{Te}_3+3\%\text{Te}$ 成分配比进行混合, 放入直径为 $\phi 10\text{mm}$ 的石英管内, 抽真空至 0.1Pa 密封, 在 973K 下保温熔炼 3 小时, 熔炼过程中, 定时摇晃石英管以保证熔体成分均匀性。保温完毕后分别以 1 K/min、2.5 K/min、4 K/min、空冷、水冷 5 种不同冷却速率冷却熔体得到 5 组直径为 $\phi 10\text{mm}$ 圆柱形块体合金, 冷却速率以公式 $c = \Delta T / \Delta t$ 估算, 其中 ΔT 、 Δt 分别是指从 973K 冷却到 573K 时的温差和所需要的时间。沿圆柱体合金高度方向切取 $\phi 10 \times 2\text{mm}$ 圆片, 使用德国 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪, 采用 Cu K α 辐射 ($\lambda=1.5406\text{\AA}$, 40 kV, 40 mA) 沿圆片表面扫描检测样品晶体结构。利用日本真空理工的 TC-7000 激光热常数测试仪测量圆片热导率。将不大于 10K 的动态温差加到长方体 ($5 \times 5 \times 15\text{mm}$) 样品两端测量两端电压, 通过公式 $\alpha = \Delta V / \Delta T$ 得到样品的塞贝克系数。样品电导率 σ 利用四探针法测量。样品断面形貌采用荷兰 FEI 公司 Sirion 200FE-SEM(场发射扫描电子显微镜)观察, 并用 EDAX 能谱仪分析析出相的成分。

3. 结果与讨论

3.1. XRD 分析

图 1 给出了冷却速率 2.5K/min 以及水冷样品的 XRD 图谱, 通过衍射峰的分析可知得到合金为 $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ 基固溶体。

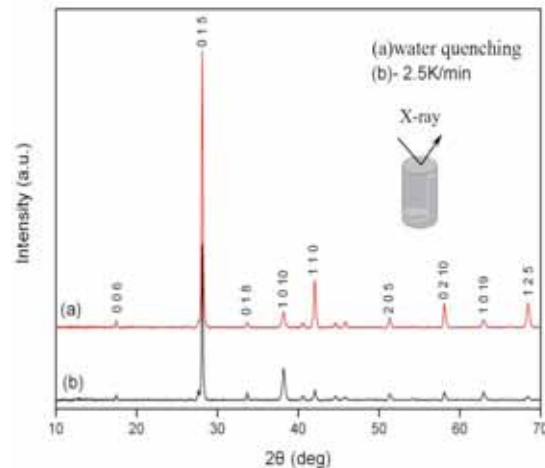


图 1. 样品 XRD 图谱

Fig. 1. XRD patterns of the ingots with different cooling rate

3.2. 微观形貌表征

如图 2-(a)和 2-(b)所示, 熔炼保温后, 当以较慢速率 ($c = 1 \text{ K/min}$ 、 2.5 K/min 、 4 K/min) 冷却时, 样品的断口表面形貌比较光洁, 没有明显的熔炼缺陷。当采用空冷时样品基体表面开始出现少量的微观缩孔, 并且在层片结构断裂处析出了明显第二相, 如图 2-(c)和 2-(d)所示。EDAX 成分分析表明析出相为富 Te 相。随着冷却速率加快, 凝固过程中熔体流动来不及补充到凝固所形成的体积收缩, 形成很多微观缩孔。

图 3 是 $26\%\text{Bi}_2\text{Te}_3$ - $74\%\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Te 固溶体伪二元相图^[12-13]。熔体凝固过程中有多余 Te 从熔体中排出, 但是当冷却速率较慢时, 排出的 Te 被枝状区捕获^[14], 无法向前推进, 所以冷却速率比较慢时样品基体表面没有明显析出相。当冷却速率增大到一定程度时, 枝状区无法捕获排出的 Te, 熔体中出现 Te 的富集, 而且 Bi_2Te_3 基晶体以二维平面方式生长, 因而在层片内部形成富 Te 相。

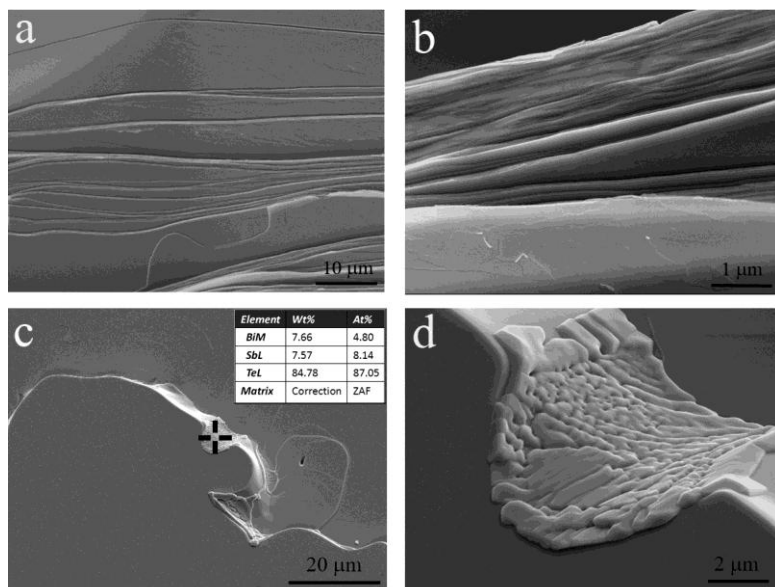


图 2. 不同冷却速率样品断口的 FE-SEM 照片和析出相 EDAX 能谱结果，2.5K/min[(a)和(b)]、空冷[(c)和(d)]

Fig. 2. FE-SEM fractographs of the ingots prepared at various cooling rates. 2.5K/min [(a) and (b)], air cooling [(c) and (d)]

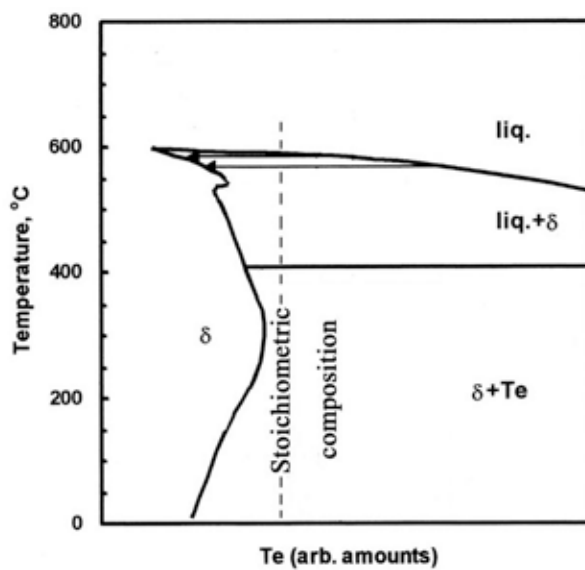


图 3. 26%Bi₂Te₃-74%Sb₂Te₃-Te 固溶体的伪二元相图

Fig. 3. A schematic pseudo binary phase diagram for 26%Bi₂Te₃-74%Sb₂Te₃-Te system

3.3. 热电性能分析

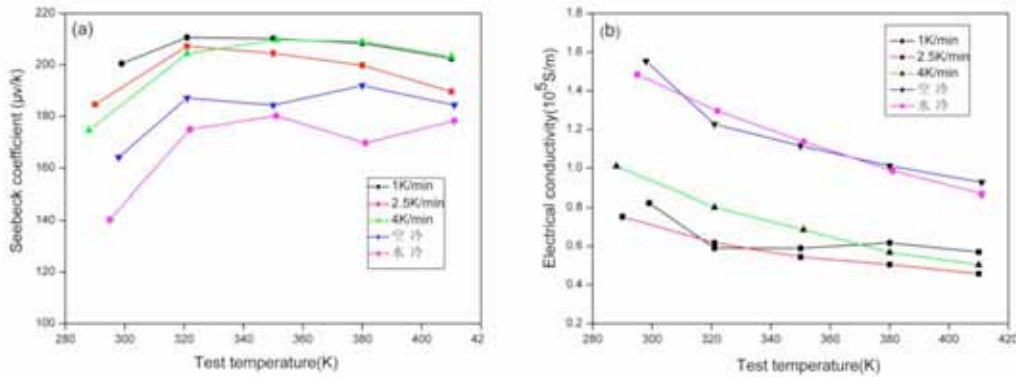
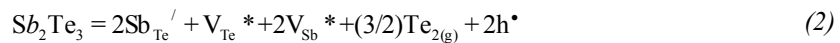
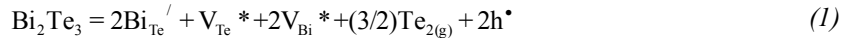


图 4. 不同冷却速率制备样品的电学性能: (a) 塞贝克系数 (b) 电导率

Fig. 4. Variation of Seebeck coefficients (a) and electrical conductivities (b) of the ingots prepared at various cooling rates

图 4 给出了不同冷却速度下获得样品的塞贝克系数及电导率数据。可以看出, 随着冷却速率增大, 样品的塞贝克系数随之下降, 而电导率则随冷却速率的增大而提高。



由于 P 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 系固溶体中空穴载流子由 Te 取代 Bi、Sb 原子的位置产生的反位置缺陷所致。如式(1)、式(2)所示, 如果掺杂过量 Te, Te 原子会填充晶格空位, 形成施主掺杂使 P 型 $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 系固溶体载流子浓度下降^[15-16]。随着冷却速率提高, 富 Te 相析出, 导致基体相中 Te 含量降低, 载流子浓度因此随之提高。O. Yamashita^[17]等人的结果也证实, 随着冷却凝固速率增大, 熔炼的 P 型材料中载流子浓度呈上升趋势。

由重掺杂半导体材料单能谷能带模型的费米统计分布理论计算可知, 对于非本征半导体热电材料的 Seebeck 系数可表示为^[18-19]:

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[\gamma + 2 + \ln \frac{2(2\pi m^* k_B T)^{3/2}}{n_c h^3} \right] \quad (3)$$

电导率可以表示为^[20]:

$$\sigma = n_c e \mu \quad (4)$$

其中 k_B 为玻尔兹曼常数, e 为电子电荷, γ 为散射因子, h 为普朗克常数, m^* 为载流子有效质量, n_c 为 n_c 、公式(4)可知, 塞贝克系数、电导率与载流子浓度分别呈负相关和正相关。因而随着冷却速率的增大, 合金的载流子浓度提高, 塞贝克系数降低, 电导率增大。

图 5 给出的不同冷却速率下材料的热导率和热电优值。从图中可见, 样品热导率均在 1 W/mK 左右, 最低值只有 0.8 W/mK, 比大多数文献报道的单晶 P 型 Bi_2Te_3 基材料热导率要低^[21-22]。这是由于样品为熔炼法制备的多晶材料, 不仅引入了晶界对声子的散射, 而且快速冷却过程中样品内部形成了大量的小尺寸的分散缩孔和富 Te 相也强烈的散射声子, 从而降低了合金的热导率。不同冷却速率条件下, 获得样品的室温热电优值 ZT 也略有差异, 当冷却速率为 4 K/min 时, 其热电优值系数 ZT 值达到最大值, ZT = 1.12。

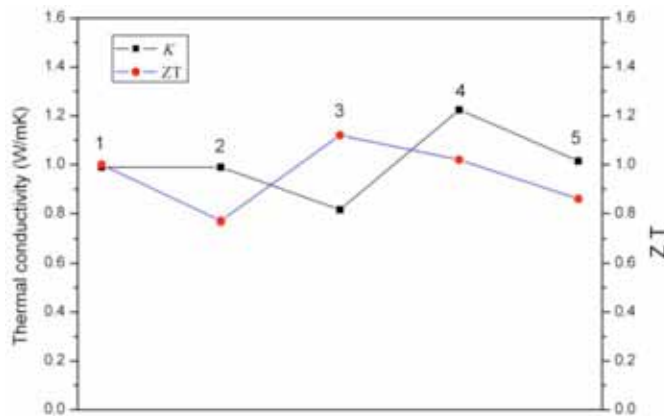


图 5. 不同冷却速率样品室温热导率和 ZT 值, 其中 1、2、3、4、5 分别代表冷却速率为 1K/min、2.5K/min、4K/min、空冷和水冷制备的样品

Fig. 5. Thermal conductivity (R.T.) and ZT values of the ingots prepared at various cooling rates: 1K/min (1), 2.5K/min (2), 4K/min (3), air cooling (4) and water quenching (5)

4. 结论

冷却速率对真空熔炼法制备的 P 型 $(\text{Bi}_{0.26}\text{Sb}_{0.74})_2\text{Te}_3 + 3\% \text{Te}$ 块体合金热电性能有明显影响。随着冷却速率增大, 由于富 Te 相的析出和微观缩孔的出现, 材料的塞贝克系数降低, 电导率升高。当冷却速率为 4 K/min 时, 对应的材料具有最佳的综合热电性能, ZT 值为 1.12。

致谢

本研究得到国家自然科学基金(No.50827204, No.51072062)、高等学校博士学科点专项科研基金(NO.20100142110016)以及中央高等基本科研业务费专项资金(2010ZD014, HUST)的资助, 同时感谢华中科技大学分析测试中心给予的帮助。

References

- [1] Zhu W, Yang JY, Cui K, Zhang TJ. Application Perspective in Power Generation and Cooling and Research Status of Thermoelectric materials. *Materials Science & Engineering* 2002; **20**(4):585–588.
- [2] Zhu W, Yang JY, Zhang TJ, Cui K. New Development of Thermoelectric Materials. *Metallic Functional Materials* 2002; **9**(4):20–23.
- [3] Rowe DM, Ph D, D Sc. *Thermoelectrics Handbook Macro to Nano*. AI. Boca Raton: CRC; 2006.
- [4] Zhao JY, Zhu DS, Zhou ZG, Wang CH, Chen H. Research progress of thermoelectric power generation. *Chinese Journal of Power Sources* 2010; **34**(3):310–313.
- [5] Miller GR, Li CY. Evidence for the existence of antistructure defects in bismuth telluride by density measurements. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 1965; **26**(1): 173–177.
- [6] Greanya VA, Tonjes WC, Liu R. Electronic structure of Bi_2Te_3 studied by angle-resolved photoemission. *Physical Review B* 2000; **62**(24): 16425–16429.
- [7] Jun J, Chen LD, Bai SQ, Yao Q, Wang Q. Thermoelectric properties of p-type $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ crystals prepared via zone melting. *Materials Chemistry and Physics* 2005; **92**(1):39–42.
- [8] Yim WM, Rosi FD. Compound tellurides and their alloys for peltier cooling—A review. *Solid-State Electronics* 1972; **15**(10):1135–1140.

- [9] Yang JY, Aizawa T, Yamamoto A, Ohta T. Thermoelectric properties of n-type $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_x(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ prepared by bulk mechanical alloying and hot pressing. *Journal of Alloys and Compounds* 2000;**312**:740–745.
- [10] Fan XA, Yang JY, Chen RG, Yun HS, Zhu W, Bao SQ et al. Characterization and thermoelectric properties of p-type $25\%\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--}75\%\text{Sb}_2\text{Te}_3$ prepared via mechanical alloying and plasma activated sintering. *Journal of Physics D: Applied physics* 2006;**39**(4):740–745.
- [11] Kim SS, Aizawa T. Thermoelectric properties for P-type $(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.2}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{0.8}$ alloys fabricated by shear extrusion. *Metals and materials international* 2006;**12**(4):317–322.
- [12] Hyun DB, Tae SO, Hwang JS, Shim JD. Effect of excess Te addition on the thermoelectric properties of the 20% $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--}80\%\text{Sb}_2\text{Te}_3$ single crystal and hot-pressed alloy. *Scripta materialia* 2001;**44**:455–460.
- [13] Caillat T, Carleb M, Perrin D, Scherrer H, Scherrer S. Study of the Bi-Sb-Te ternary phase diagram. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2002;**53**(2):227–232.
- [14] Ha HP, Hyun DB, Byun JY, Oh YJ. Enhancement of the yield of high-quality ingots in the zone-melting growth of p-type bismuth telluride alloys. *Journal of Materials Science* 2002;**37**(21):4691–4696.
- [15] Huonga NT, Setou Y, Nakamoto G, Kurisu M, Kajihara T, Mizukami H et al. High thermoelectric performance at low temperature of p- $\text{Bi}_{1.8}\text{Sb}_{0.2}\text{Te}_{3.0}$ grown by the gradient freeze method from Te-rich melt. *Journal of Alloys and Compounds* 2004;**368**(1-2):44–50.
- [16] Hyun DB, Oh TS, Hwang JS, Shim JD. Effect of excess Te addition on the thermoelectric properties of the 20% $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{--}80\%\text{Sb}_2\text{Te}_3$ single crystal and hot-pressed alloy. *Scripta Materialia* 2001;**44**(3):455–460.
- [17] Yamashita O, OchiS T, Odahara H. Effect of the cooling rate on the thermoelectric properties of p-type $(\text{Bi}_{0.25}\text{Sb}_{0.75})_2\text{Te}_3$ and n-type $\text{Bi}_2(\text{Te}_{0.94}\text{Se}_{0.06})_3$ after melting in the bismuth-telluride system. *Materials Research Bulletin* 2009;**44**(3):1352–1359.
- [18] Telkes M. The Efficiency of Thermoelectric Generators. *Journal of Applied Physics* 1947;**18**(12):1116–1127.
- [19] Liu E, Zhu BS, Luo JS. *Semiconductor physics*. Beijing: Defense industry press; 2003, p. 167–169.
- [20] Rowe DM., Gao M, Zhang JS. *Temperature electric conversion and its application*. Beijing: Weapon Industry Press; 1996, p. 276–317.
- [21] Fan XA, Yang JY, Zhu W, Bao SQ, Duan XK, Xiao CJ et al. Preferential orientation and thermoelectric properties of p-type $\text{Bi}_{0.4}\text{Sb}_{1.6}\text{Te}_3$ system alloys by mechanical alloying and equal channel angular extrusion. *Journal of Alloys and Compounds* 2008;**461**:9–13.
- [22] Yamashita O, Tomiyoshi H, Makita K. Bismuth telluride compounds with high thermoelectric figures of merit. *Journal of Applied Physics* 2003;**93**:368–374.